

⑫ 公開特許公報(A) 平4-202336

⑬ Int. Cl.³

C 08 J 7/04
B 05 D 3/10
7/02

識別記号

CFG J

庁内整理番号

7258-4F
8720-4D
8720-4D

⑭ 公開 平成4年(1992)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 樹脂成形品の塗装方法

⑯ 特 願 平2-333351

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 明 星 浩 二 静岡県御殿場市保土沢字炭焼沢1015 日本ジーイープラス
チックス株式会社応用技術研究所内
⑱ 発 明 者 魚 橋 広 道 静岡県御殿場市保土沢字炭焼沢1015 日本ジーイープラス
チックス株式会社応用技術研究所内
⑱ 発 明 者 清 水 茂 静岡県御殿場市保土沢字炭焼沢1015 日本ジーイープラス
チックス株式会社応用技術研究所内
⑱ 発 明 者 林 部 邦 彦 大阪府豊中市豊南町南5丁目1番1号 吉村油化学株式会
社内
⑲ 出 願 人 日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目7番2号
⑲ 出 願 人 吉村油化学株式会社 大阪府豊中市豊南町南5丁目1番1号

明 細 書

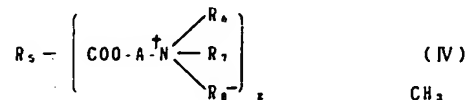
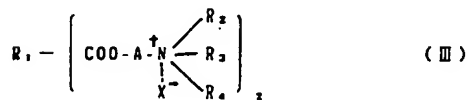
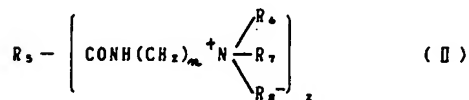
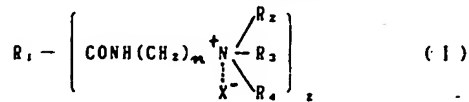
1. 発明の名称

樹脂成形品の塗装方法

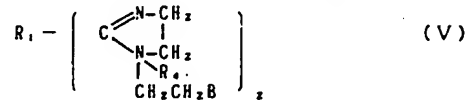
2. 特許請求の範囲

1. ポリアミドを含む樹脂成形品を塗装する方法において、

下記(Ⅰ)～(Ⅳ)のいずれかの構造式で表される組成物を、有効成分として30重量%以上含む界面活性剤で樹脂成形品を処理した後、プライマーを塗布することなしに塗装を行うことを特徴とする樹脂成形品の塗装方法。

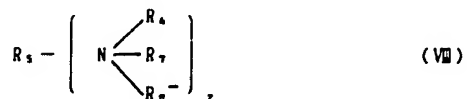
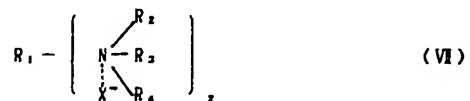


[ここで、-A-: -CH₂CH₂-または -CH₂CH(CH₃)-]



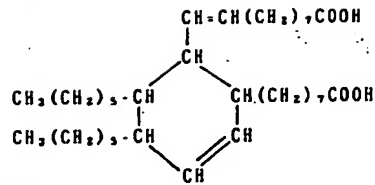
[ここで、B: -OH, -NH₂, -NHOCR₀, -OOCR₀,

R₀: C₁~C₂₂ のアルキル基]

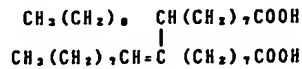


ここに、R₁、R₃: C₂、およびC₃、で不飽和脂肪酸の重合により生成するダイマー酸およびトリマー酸のアルキル基、

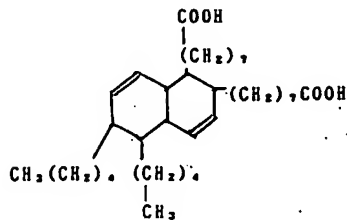
ダイマー酸として、



である単環形、



である非環形、

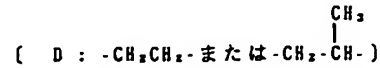


である二環形、

のそれぞれの構造を有する脂肪酸などからのアルキル基、

また、 R_2, R_3, R_4, R_7 : $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基および/または $-(\text{DO})_n\text{H}$ のポリアルキレングリコール基 ($n=1 \sim 10$)、

R_4 : $C_1 \sim C_2$ のアルキル基またはベンジル基または $-(\text{DO})\text{H}$ のヒドロキシアルキル基または $-\text{CH}_2\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1 \sim 3$)の酢酸エステル基、



X^- : Cl^-, Br^- 等のハロゲン基 $-\text{OSO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1 \sim 2$)のモノアルキル硫酸基、 $\text{NO}_2^-, \text{SO}_4^{2-}$, H_2PO_4^- の硫酸、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n=1 \sim 18$)または $-\text{COOH}$ 基を有する有機酸、

R_4^- : $-\text{CH}_2\text{COO}^-, -(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$ ($n=1 \sim 3$)、

2. 請求項1に記載のポリアミドを含む樹脂成形品を塗装する方法において、

前記界面活性剤が、構造式(Ⅰ)～(Ⅶ)で表される組成物を、有効成分として50重量%以上含有する界面活性剤である方法、

3. 請求項1または2に記載のポリアミドを含む樹脂成形品を塗装する方法において、

前記界面活性剤で処理する以前に、無機酸、有機酸および/またはそれらの塩を含む酸処理剤で処理する方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は樹脂成形品、特に自動車のボディ、バンパー等の焼き付け処理を要する成形品の塗装方法に関するものである。

(従来の技術)

近年、自動車の軽量化、製造コストの低減等の要求に合わせるために、従来の金属製に替えて、ボディやバンパーに樹脂成形品が多く採用される傾向にある。たとえば、フェンダーやバンパー成形用の樹脂としてポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂からなる素材が実用に供されている。これらの樹脂成形品は、他部分に使用されている金属製部材との同時塗装、同時焼き付けできる特徴がある。しかし、これら樹脂成形品にあっては金属に比して導電性が低い。そのため、自動車全体を一体的に静電塗

装する前には、導電性を付与し、かつ樹脂成形品に対して中塗り塗装または上塗り塗装との密着性を向上させる目的で、導電プライマーを塗装する前処理が必要とされていた。しかし、導電プライマー自体が高価である上、塗装・焼き付け等の処理が煩雑であり、金属製ボディに比して製造コストが上昇する欠点があった。

そこで、本発明者らは特開平2-187174号において、低コストで樹脂成形品を塗装する方法を開示した。しかし、この方法では塗料を塗布し、1回焼き付けすると、表面抵抗が増大し、静電塗装による塗料の付き回りが得られず、例えばリコートできないという欠点があった。

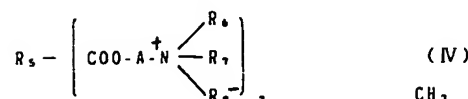
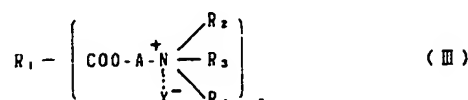
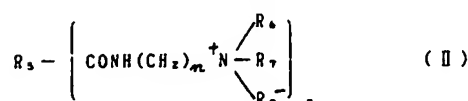
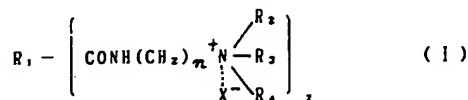
(本発明が解決しようとする課題)

本発明は、プライマー塗布を必要としない、簡便で効果的な、樹脂成形品の塗装方法を提供することを課題とする。

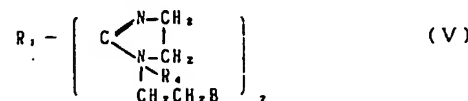
(課題を解決するための手段)

本発明の課題は、特許請求の範囲に記載の構成、すなわち、下記(Ⅰ)～(Ⅶ)のいずれ

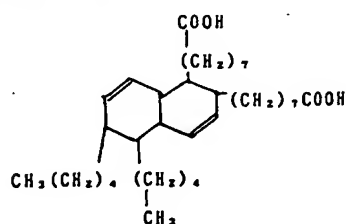
かの構造式で表される組成物を有効成分として30重量%以上含む界面活性剤で樹脂成形品を処理した後、プライマーを塗布することなしに塗装を行うことを特徴とする樹脂成形品の塗装方法、



(ここで、-A-: -CH₂CH₂-または -CH₂CH(CH₃)-)



CH₃(CH₂)₈ CH(CH₂)₇COOH
CH₃(CH₂)₇CH=C(CH₂)₇COOH
である非環形、

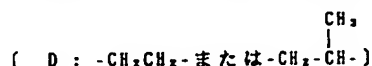


である二環形、

のそれぞれの構造を有する脂肪酸などからのアルキル基、

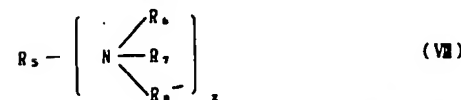
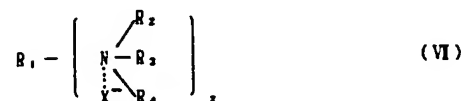
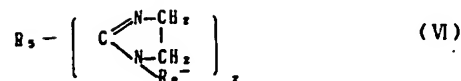
また、R₂, R₃, R₄, R₇: C₁ ~ C₃のアルキル基および/または-(DO)_mHのポリアルキレングリコール基(n=1~10)、

R₄: C₁ ~ C₂のアルキル基またはベンジル基または-(DO)_mHのヒドロキシアルキル基または-CH₂COOC_mH_{2n+1}(n=1~3)の酢酸エステル基、



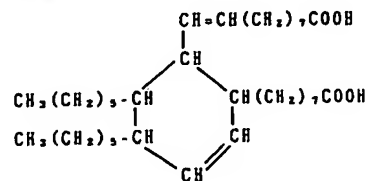
(ここで、B: -OH, -NH₂, -NBOCR₉, -OOCR₉、

R₉: C₁ ~ C₂₂のアルキル基)



ここに、R₁, R₅: C₂, およびC₃で不飽和脂肪酸の重合により生成するダイマー酸およびトリマー酸のアルキル基、

ダイマー酸として、



である単環形、

X: Cl, Br等のハロゲン基 -OSO₂C_mH_{2n+1}(n=1~2)のモノアルキル硫酸基、NO₂⁻, SO₄⁻, H₂PO₄⁻の鉱酸、C_mH_{2n+1}COOH(n=1~18)または-COOH基を有する有機酸、

R₉: -CH₂COO, -(CH₂)SO₂ (n=1~3)、

によって解決される。

本発明にかかる塗装方法において被塗装樹脂成形品として適する材料は、特に限定されないが、ポリアミド樹脂を成分とする多くの樹脂に適用することができる。好適な例としては、自動車のボディ、バンパー等に多用される、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂とを主たる成分とする樹脂組成物が挙げられる。

ポリフェニレンエーテルは、公知のものが使用でき、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)

エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテルおよびこれらとスチレンとの共重合体などが挙げられる。

また、ポリアミドについても公知のものが使用でき、その好ましい具体例として、ポリカブラミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン6,6)、ポリヘキサメチレンセバミド(ナイロン6,10)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、非晶質ナイロン、およびこれらポリアミドの共重合体を挙げるができる。

上述の被塗装材料としての樹脂組成物において、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとはクエン酸、無水マレイシ酸、エポキシ化合物等の特定の官能基を有する化合物によって、すでに公知であるように相溶化されていることが好ましい。

また、この樹脂組成物はポリフェニレンエーテル樹脂およびポリアミド樹脂に加えて、ゴム状重合体、例えば、天然ゴム、ブタジエン重合

体、ブタジエンスチレン共重合体及びその水添物(ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体などすべて含まれる)、イソブレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリル酸エステル重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、チオコールゴム共重合体、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエチレンゴム(例えば、ポリプロピレンオキシドなど)、エビクロロヒドリウム等: スチレン系重合体、例えば、スチレンもしくはその誘導体の単独重合体並びに例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、EDPM、エチレン-プロピレン共重合体、天然ゴム、エビクロロヒドリンのような天然または合成エラストマー物質を混合あるいはこれらで変性されたスチレン系重合体、さらには、スチレン含有共重合体、例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体(S

AN)、スチレン-無水マレイシ酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(ABS)を挙げるができる。本発明のために好ましいスチレン系重合体はホモポリスチレンおよびゴム強化ポリスチレン等を含むことができる。

また慣用の添加剤、例えば無機充填材、難燃剤、安定剤などを添加することもできる。

さらに、成形品への物性、塗膜の密着性、製品の表面外観の改良等を考慮して、ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリアミド樹脂は、本発明で用いる樹脂組成物中に、ポリフェニレンエーテルおよびポリアミドの合計量に対してそれぞれ0~70重量%および100~30重量%の量が含まれることが好ましい。

本発明においては、上述した材料である樹脂組成物を前述した構造式で表される界面活性剤で処理した後、プライマーを塗布することなしに塗装を行う。

これらの界面活性剤は、一般に水、アルコー

ル(例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等)、またはその他の有機溶剤(例えば1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエチレン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、メチルエチルケトン等)の1種以上に溶解させた溶液として用いることができる。溶液中の界面活性剤濃度は特に制限的ではないが、有効成分として約0.1~20重量%溶液として用いることが好ましい。

上述の界面活性剤の処理は、スプレーによる噴霧、浸漬等により実施することができる。

さらに、本発明にかかる塗装方法においては、塗膜の良好な密着性を得るために無機酸、有機酸および/またはそれらの塩を含む酸処理剤で被塗装成形品を処理した後、界面活性剤による処理を行うと都合がよい。

本発明で用いられる好ましい無機酸として、例えば塩酸、硫酸、リン酸、硝酸を挙げるができる。また、有機酸として、例えば酢酸、

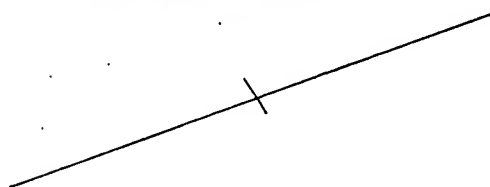
酢酸、プロピオン酸を挙げることができる。これらの中で、リン酸は特に適している。これらの酸は、一般に1または2以上の酸の水溶液として用いることができる。また、酸処理剤として前述した酸の塩類を使用することもできる。これらの塩類は、通常酸と共に使用されるが、それが酸性である場合には単独で使用することも可能である。塗膜の良好な密着性および外観を得るための酸処理水溶液中の酸の濃度は、酸の種類、処理温度および処理時間によって変化する。例えば、リン酸の場合には、80℃以上の温度で60秒間以上処理することにすれば、0.001%以下の濃度でも可能であるが、実用的には1～50%の濃度において常温（23℃）～80℃の温度で60～300秒間処理することが好ましい。

本発明の塗装方法においては、前記界面活性剤による処理の後、プライマー（導電プライマーを含む）を塗布することなしに上塗り塗料の塗布を、例えば静電塗装、エアスプレー塗装等

によって行う。なお、必要であれば、上塗り塗装の前に中塗り塗装を行うこともできる。また上塗り塗料としては、自動車本体の上塗り塗料として用いられている、例えばメラミン架橋タイプのポリエステルポリオール樹脂系塗料、メラミン架橋タイプのアクリル樹脂系塗料等すべての塗料を用いることができる。

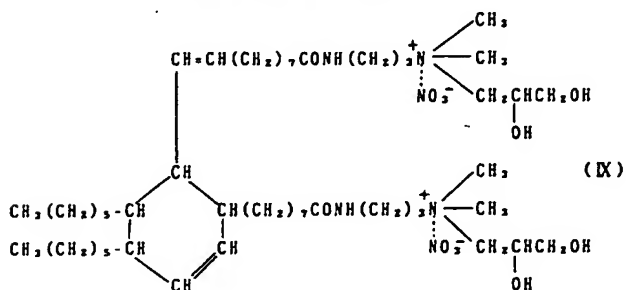
(発 明 の 効 果)

本発明にかかる塗装方法に用いられる界面活性剤は、従来の界面活性剤に比して、塗装後の焼き付けによっても表面抵抗の低下が少ないため、静電塗装によってリコートできる。また従来より塗料のハジキが少ない効果がある。したがって、界面活性剤の付着量にばらつきがあっても、良好な塗装外観が得られる。



(實施例)

以下、本発明の実施例を開示する。基材としてGTX6006（商品名、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂を含む樹脂組成物：日本ジーイープラスチック工業）を使用した。これらの基材を60℃の20重量％リン酸水溶液に5分間浸漬した後、水洗し、熱風乾燥器中100℃、5分間乾燥した。このように処理した基材に、下記の(IX)式で示される界面活性剤、エリークPS920（商品名、第4級アンモニウム塩型界面活性剤：吉村油化学工業、有効成分50％）を下記に示す濃度となるようにイソプロピルアルコールで希釈した溶液を使用した。



上記溶液に上述の基材を浸漬し、垂直に立てかけて 75℃の温風で乾燥した。このようにして得られた試験片について、下記の試験を行った。

(1) 表面抵抗

JIS K 6911「熱硬化製プラスチックの一般試験方法」に従い、試験片の表面抵抗を測定した。また、界面活性剤処理後の基材を、数回にわたり160℃の熱風オーブンで30分間焼き付けを行い、常温で1時間放置した後、焼き付けごとの表面抵抗を測定した。

(2) 塗装密着及び塗装外観評価

試験片に塗料として、アミラック白（商標、関西ペイント製）を静電塗装法によって塗布し、10分間放置した後、140℃の熱区オーブンで30分間焼き付けし、35μの塗膜を得た。得られた塗装板の塗装外観を目視によって評価し、また、下記の塗膜密着試験を行った。

①初期密着性試験

・JIS K 5400 に従った基盤目試験後、テー

ブ剥離を行い、100個目目の内、塗膜の残った目目の数を数える。

②二次密着性試験

試験片を40℃の温水に10日間浸漬後、前記初期密着性試験と同様な試験を行う。

以上の評価及び試験の結果は表1に示す通りである。また、塗装外観は以下の基準で評価した。

○：外観良好

△：若干の塗装ハジキ有り

×：塗装のハジキが著しい

表 1

界面活性剤濃度		1%	3%	5%	10%
表 面 抵 抗 (Ω・cm)	初期	2.3×10 ⁸	1.7×10 ⁸	8.1×10 ⁷	7.9×10 ⁷
	1回焼付後	7.7×10 ⁸	3.5×10 ⁸	9.7×10 ⁸	9.3×10 ⁷
	2回焼付後	3.5×10 ⁸	8.1×10 ⁸	1.4×10 ⁸	9.5×10 ⁷
	3回焼付後	6.1×10 ⁸	9.2×10 ⁸	2.6×10 ⁸	0.8×10 ⁸
	4回焼付後	8.9×10 ⁸	9.3×10 ⁸	2.9×10 ⁸	1.0×10 ⁸
	初期密着	100/100	100/100	100/100	100/100
二次密着		100/100	100/100	100/100	100/100
外 観		○	○	○	○

〔比較例〕

界面活性剤として次式(X)で示される界面活性剤、エリーク PS 909(商品名、第4級アンモニウム塩型界面活性剤、吉村油化学製、有効成分50%)を使用した以外は、実施例1と同様にして実験を行った。結果は表2に示す通りである。

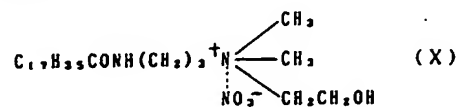


表 2

界面活性剤濃度		1%	3%	5%	10%
表 面 抵 抗 (Ω・cm)	初期	6.8×10 ⁸	3.8×10 ⁸	9.7×10 ⁸	6.5×10 ⁸
	1回焼付後	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上	1.1×10 ¹¹
	2回焼付後	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上
	3回焼付後	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上
	4回焼付後	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上	10 ¹² 以上
初期密着		100/100	100/100	100/100	100/100
二次密着		100/100	100/100	100/100	100/100
外 観		×	×	×	×